

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-194183

(43)Date of publication of application : 28.08.1986

(51)Int.Cl.

C23C 18/18

(21)Application number : 60-033268

(22)Date of filing : 21.02.1985

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(72)Inventor : SAIKAWA TETSURO  
TOKI TAKEYUKI  
YOKONO HARUKI  
ISHIBASHI TAKEHIKO

## (54) ELECTROLESS PLATING METHOD

## (57)Abstract:

PURPOSE: To form a uniform electroless plating film by using alkaline condition in an activation treatment stage and improving further a pretreatment stage for a material to be plated in the stage of forming electroless plating on the surface of an insulating substrate.

CONSTITUTION: The insulating substrate consisting of ceramics, plastic, etc. is first treated with an aq. soln. of an aminosilane coupling agent. The substrate is more preferably treated with ammonium persulfate soln. and is further treated with hydrogen peroxide soln., sodium borohydride and the soln. added with 0.05W2% polyoxyethylene octyl phenyl ether or the like as a surface active agent thereto and sulfuric acid. The substrate is successively treated with the soln. contg. the complex obtd. by dissolving chloride, fluoride, boromid, nitrate, sulfate, etc. such as Pd(II), Ag(I), CU(I) to an amide such as formamide and thereafter the substrate is immersed in a reducing soln. such as formamide to deposit metallic particles of Pd, Ag, Cu, etc. The substrate is immersed in an electroless plating liquid of Cu, Ni, etc., by which the electroless plating film of Cu, Ni, etc., is formed.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

**This Page Blank (uspto)**

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-194183

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)8月28日

C 23 C 18/18

7011-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 無電解めっき法

⑯ 特 願 昭60-33268

⑰ 出 願 昭60(1985)2月21日

⑱ 発 明 者 才 川 哲 朗 下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館工場内  
 ⑱ 発 明 者 外 木 健 之 下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館工場内  
 ⑱ 発 明 者 横 野 春 樹 下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館工場内  
 ⑱ 発 明 者 石 橋 武 彦 下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館工場内  
 ⑰ 出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号  
 ⑱ 代 理 人 弁理士 若林 邦彦

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

無電解めっき法

## 2. 特許請求の範囲

1. 被めっき物を、カップリング剤の水溶液で処理し、アミドにパラジウム(Ⅱ)、銀(Ⅰ)、銅(Ⅰ)、銅(Ⅱ)、ニッケル(Ⅱ)の化合物を溶解し、得られた錯体を含む溶液で処理した後更に還元性溶液で処理し、無電解めっき液で処理することを特徴とする無電解めっき法。

2. カップリング剤がアミノシランカップリング剤である特許請求の範囲第1項記載の無電解めっき法。

## 3. 発明の詳細な説明

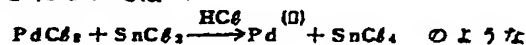
(産業上の利用分野)

本発明は無電解めっき法に関する。

(従来の技術)

無電解銅めっき等の無電解めっきは印刷配線板の分野で積層板などの絶縁基板に回路を形成するため広く用いられている。この場合無電解

めっきが施される面は活性化、すなわち無電解めっきのための触媒核が形成される。この触媒核を中心にして無電解めっき液中の銅イオン等が金属銅等として析出し成長して銅膜となり回路となる。絶縁基板を活性化するため無電解めっきのための触媒となる金属パラジウム、金属銀、金属銅、金属ニッケルの微粒子を絶縁板基板表面に形成させる。従来この金属はたとえばPdについては



反応で得られている。

(発明が解決しようとする問題点)

このためSn、Clなどの不純物を多く含むうえに強酸性液体を使用するため、機器の損傷や多層回路における内層回路のハロー現象をひき起こしたりしていた。

本発明は、活性化処理工程で装置の損傷の少ないアルカリ性を用い更に被めっき物の前処理工程を改善することにより均一な無電解めっきが得られる方法を提供するものである。

## (問題点を解決するための手段)

本発明は被めっき物を、カップリング剤の水溶液で処理し、アミドにパラジウム(II)、銀(I)、銅(I)、銅(II)、ニッケル(II)の化合物の少なくとも一種を溶解し得られた錯体を含む溶液で処理した後還元性溶液で処理し、更に無電解めっき液で処理することを特徴とする。

カップリング剤としては、メトキシ基、エトキシ基、シラノール基などと、ビニル基、エポキシ基、メタクリル基、アミノ基、メルカプト基などの2種の反応基を有する有機化合物が使用される。この中で、アミノシラン系のものが好ましい。

N-B (Nビニルベンジルアミノエチル)ーアミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩等のカチオン性シランが好ましい。市販品としてはKBM403、KBM802、KBE402、X-12-5252 (信越化学製商品名)、SH6020、SZ6050 (東レ製商品名) A-1100、A-1160 (日本ユ

ベラジウム(II)、銀(I)、銅(I)、銅(II)、ニッケル(II)の化合物としては、塩化物、フッ化物、臭化物、ヨウ化物、硝酸塩、硫酸塩、酸化物、硫化物等、及びそれらの混合物が使用される。この中で塩化物が特に好ましい。

アミドに塩化パラジウム等を溶解させ、アミド/パラジウム等の錯体を得、これらの錯体は水、アルコールで希釈され濃度0.01~1.0%、PH 3~14、好ましくはPH 1.5~12.5の溶液とされ無電解めっき用触媒となる。

上記無電解めっき用触媒に、積層板、セラミック等の絶縁基板、プラスチック成形品、プラスチックフィルム等の被めっき物を浸漬した後、還元性溶液に浸漬すると、被めっき物表面に、パラジウム、銀、銅、ニッケルの金属粒子が生成する。還元性溶液としては、ホルムアルデヒド、塩化第一スズ、水素化ホウ素、ナトリウム(NaBH<sub>4</sub>)、ブドウ糖等の還元性物質の水、アルコール等の溶液が使用される。濃度は0.01~1.0%好ましくは0.1~1%で、PHは3~

ニカー製商品名)、ブレンアクト(味の素製商品名)等がある。0.5~2%(重量、以下同じ)の水溶液として使用する。

カップリング剤水溶液で処理した後、好ましくは、過硫酸アンモニウム溶液で処理し、更に、過酸化水素水、水素化ホウ素ナトリウム並びにそれら及び硫酸に界面活性剤としてポリオキシエチレンオクテルフエニルエーテルあるいはアルキルジフェニルエーテル等を0.05~2%添加したもので処理すると表面上の親性が向上し触媒付与の際Pdの吸着が均一で強固になる。とくに銅等の金属面上の洗浄効果及び浸透力の優れたものがよく界面活性剤の市販品としては、ベレックスSS-H、エレクトロストリッパーF(KAO、アニオン系)、エマルゲンB10、(KAO、非イオン系)、等がある。

アミドは、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルアクリルアミド等及びそれらの混合物が使用される。

14が好ましい。

これらの還元剤は単独または併用も可能であり、あるいは安定剤、増感剤など適宜添加してよい。

このようにしてパラジウム等の金属粒子が生成した被めっき物を無電解めっき液に浸漬すると無電解めっきが行なわれる。無電解めっき液としては、銅、ニッケル等の通常の無電解めっき液が使用される。

被めっき物を、カップリング剤水溶液、触媒溶液、無電解めっき液で処理するには浸漬、スプレー吹付等で行う。

被めっき物としては、積層板、セラミック等の絶縁基板、プラスチック成形品、プラスチックフィルム等が使用される。

## (作用)

アミド/パラジウム錯体等を含む無電解めっき用触媒に、被めっき物を浸漬する前にカップリング水溶液で処理することによって還元析出する触媒核の吸着状態が良好となりめっきの活

性化の効果が向上する。

実施例 1

両面銅張りガラス・エポキシ積層板(厚さ1.6mm)を穴あけし、1%のカップリング剤水溶液で処理後過硫酸アンモニウムで処理したものを、ジメチルホルムアミドに2.0%のPdCl<sub>2</sub>を溶解した液を水で希釈しPdCl<sub>2</sub>濃度を0.1%とした液に5分間処理を行い液切りを行ったあと、1%の水酸化ナトリウム水溶液にジメチルアミンボラン(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>を1%溶解した液に5分間基板を揺動しながら浸漬し、次に無電解銅めっき液CUST-201(日立化成工業株式会社製商品名)中に20分間浸漬を行い水洗処理を行った。無電解銅めっきはガラスエポキシ印刷回路配線基板の穴に均一に銅が析出しており、ハロー現象はみられなかった。

実施例 2

両面銅張り紙・エポキシ積層板(厚さ1.6mm)を穴あけ洗浄を行った。次に1%のカップリング剤水溶液で処理後、過硫酸アンモニウムで処

る。

- (3) 多層印刷配線板の内層回路を侵食(ハロー現象)しない。

理し、1.0%の水酸化ホウ素ナトリウム(NaBH<sub>4</sub>)の0.1%水酸化ナトリウム水溶液に30秒間処理する。さらにホルムアミドに1%のPdCl<sub>2</sub>を溶解した液を0.3%の水酸化ナトリウム水溶液に溶解し、0.05%のPdCl<sub>2</sub>液とする。その還元液に5分間基板を浸漬しよく揺動する。次に液切りを行って0.1%の水酸化ナトリウム水溶液に1.0%のモノメチルアミンボランを溶解した還元性溶液に3分間基板を処理し、その後無電解めっき液CUST-201(日立化成工業株式会社製商品名)に20分間浸漬を行い水洗する。無電解めっきは印刷回路配線基板の穴に均一に銅が析出し純度の高いめっき銅が得られた。

(発明の効果)

本発明に於ては次の効果が達成される。

- (1) 無電解めっきに対する活性化処理溶液のPHが3~14であるのでめっき装置の損傷が少ない。
- (2) スルホール内での均一のめっきが可能であ

代理人弁理士 若 林 邦 彦

***This Page Blank (uspto)***